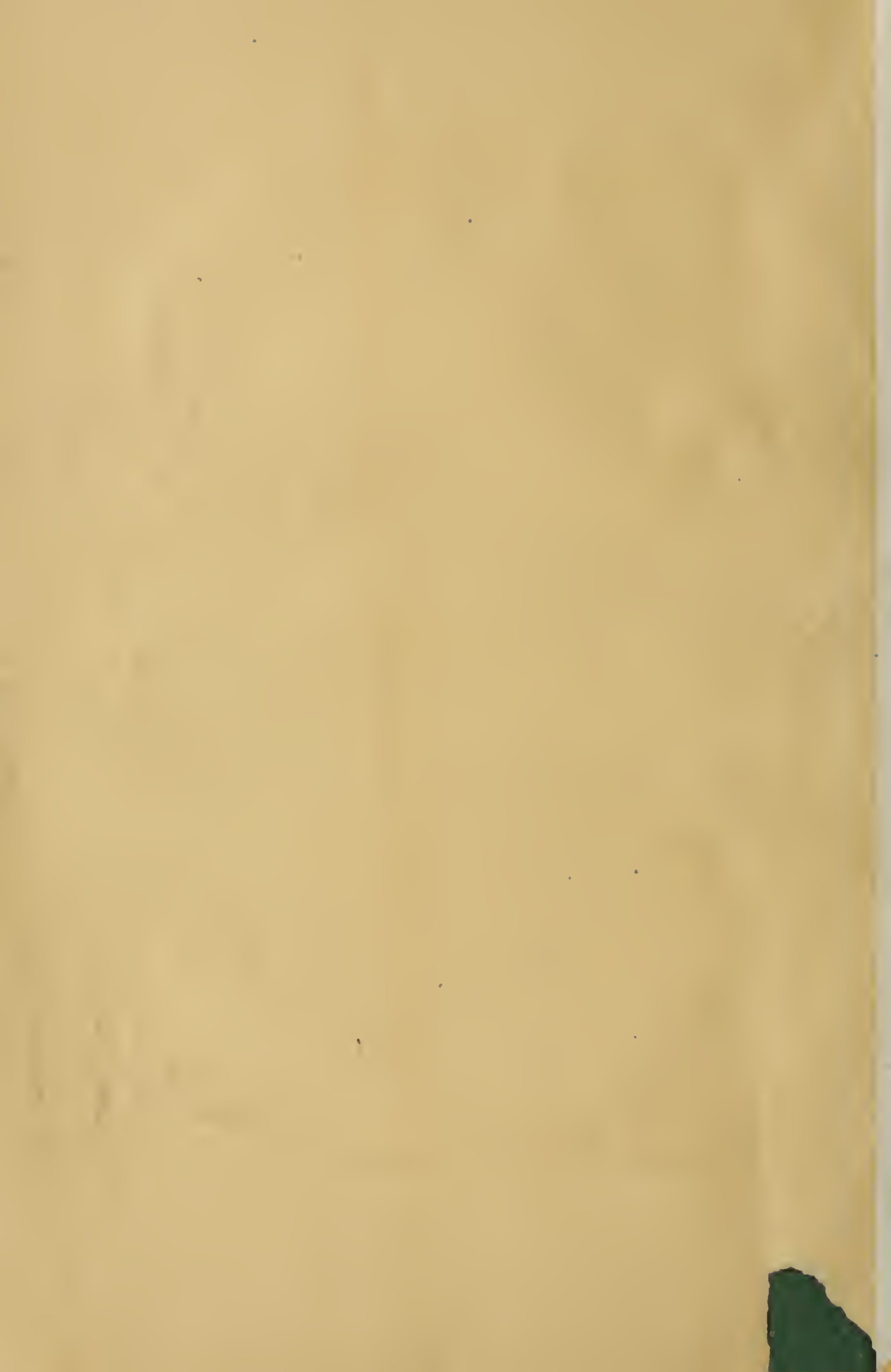

UNIVERSITY OF TORONTO
3 1761 01137398 2







Nr. 464 — 467.

Hugo Schiff.

Historisch-kritische Darstellung der Säurentheorie.*)

(Vorgetragen am 29. Dezember 1860.)

In Rücksicht auf den an sich unwesentlichen Umstand, dass eine grössere Gruppe chemischer Verbindungen einen sauren Geschmack besitzt, hat man eine Anzahl chemischer Verbindungen unter dem gemeinschaftlichen Namen „Säuren" zusammengefasst. Unwesentlich für die Natur einer Säure, aber wichtiger als die ersterwähnte Eigenschaft, ist es, dass dieselben mit wenigen Ausnahmen die blauen Pflanzenfarbstoffe, so z. B. das Lakmus, in eine rothe Farbe überführen können. Hingegen ist es als wesentlicher Charakter der Säuren von Wichtigkeit, dass sie, mit basischen Oxyden oder ihren Hydraten zusammengebracht, Verbindungen zu bilden vermögen, welche die charakteristischen Eigenschaften der zu ihrer Bildung in Reaktion getretenen Säuren und Basen zum grösten Theil verloren haben. Die auf diese Weise gebildeten Verbindungen fassen wir unter dem gemeinschaftlichen Namen „Salze" zusammen. Bei der Bildung der Salze tritt in den meisten Fällen

*) Diese Abhandlung war ursprünglich für das Handwörterbuch der Chemie bestimmt. Der Redaktor desselben, Prof. Fehling, liess dieselbe jedoch nachdem er eigenmächtig eine Anzahl von Abänderungen, Umsetzungen und Auslassungen angebracht hatte, unter *seinem* Namen abdrucken und stellte mir mein Manuscript erst später nach mehrmaliger Aufforderung wieder zu. Herr Prof. Fehling hat dieses Verfahren auch bei anderen Abhandlungen eingehalten.

zugleich Wasser auf. Die Thatsache, dass in den gebildeten Salzen sich an der Stelle des Wasserstoffs des sogenannten Säurehydrats eine äquivalente Menge irgend eines Metalls befindet, hat man auf verschiedene Weise auszudrücken gesucht; ebenso ist die Frage, ob das dabei auftretende Wasser Edukt oder Produkt sei, vielfach erörtert worden und es soll das dahin Gehörige besprochen werden, sobald wir die Ansicht in Betracht gezogen, die man sich zu verschiedenen Zeiten über die Constitution der Säuren gebildet hatte.

Die Vorstellungen, die man sich zu verschiedenen Perioden über die rationelle Constitution der Säuren und der Salze gebildet hatte, stehen in engster Beziehung zu den Ansichten, die jeweilig über die Constitution der chemischen Verbindungen überhaupt zur Geltung gelangt waren und wenn hier von der rationellen Constitution der Säuren die Rede sein soll, so müssen wir erst kurz in Betrachtung ziehen, was die Bestrebungen nach Erkenntniss der rationellen Constitution der chemischen Verbindungen eigentlich bezwecken können.

Aus den Zahlen, welche wir bei den Analysen erhalten, können wir genau berechnen, wie viel von jedem der einzelnen Grundstoffe als in der Verbindung enthalten betrachtet werden kann; wir können mittelst dieser Zahlen eine Formel aufstellen, welche das relative Aequivalentverhältniss der einzelnen Componenten zur Anschauung bringt. Mit der Aufstellung dieser sogenannten empirischen Formel reichen wir indessen nicht aus, wenn es sich darum handelt, die Beziehungen verschiedener Verbindungen untereinander anschaulich zu machen. Dass in den chemischen Verbindungen die gegenseitige Anziehung der einzelnen Moleküle nicht überall gleich sein kann, lässt sich schon aus der Betrachtung der metameren

Verbindungen entnehmen, deren verschiedenes physikalisches und chemisches Verhalten sich im anderen Falle nicht erklären liesse. Es müssen sich einzelne Moleküle der Verbindungen mit grösserer Kraft anziehen, sie müssen zu den sogenannten nähern Bestandtheilen verbunden sein und die Frage nach der rationellen Constitution trifft mit derjenigen nach der Kenntniss dieser Complexe zusammen. Hier wirft sich uns nun zuerst die Frage auf, ob und auf welche Weise es möglich sei, zur Kenntniss dieser Gruppen zu gelangen. Das hier am nächsten liegende wäre jedenfalls die direkte Zusammensetzung der Verbindungen aus den in ihnen angenommenen nähern Bestandtheilen. Nun sind uns aber diese letzteren im isolirten Zustande zum grösseren Theile noch unbekannt; wären sie aber auch isolirt dargestellt und es würde uns gelingen, die Verbindungen direkt aus ihnen zusammenzusetzen, so würde dies noch immer nicht beweisen, dass diese näheren Bestandtheile *in* den Verbindungen auch *als solche* enthalten sind. Wollte man auf diesem Wege die rationelle Constitution erschliessen, so würden wir, wie man leicht einsieht, für jede Substanz eine Reihe gleichwerthiger rationeller Formeln erhalten, denn jeder Bildungsweise würde eine Formel entsprechen. Ebensowenig wie durch die Bildung kann aber auch durch die Zersetzung auf die rationelle Constitution mit Bestimmtheit geschlossen werden, denn durch die verschiedenen Produkte, welche bei den einzelnen Reaktionen erhalten werden, würden wir wiederum auf die verschiedensten rationellen Constitutionen geleitet. Welch vergrösserter Spielraum würde sich uns bei einer aus einer grössern Anzahl Kohlenstoff, Wasserstoff etc. Aequivalenten bestehenden organischen Verbindung liefern!

Wir sind also nicht im Stande, auf direktem Wege

die rationelle Constitution zu ergründen und es kömmt hierdurch in Frage, ob wir gebunden sind, rationelle Formeln anzunehmen, von deren wirklichem Bestand wir uns nicht auf direktem Wege überzeugen können Diese Frage trifft aber überein mit derjenigen, welchen Werth wir den sogenannten rationellen Formeln beizulegen haben. Wir erschliessen die rationelle Constitution aus einer Reihe von Beziehungen, von Reaktionen, welche sich uns darbieten. Finden wir, dass bei den verschiedenen Reaktionen derselben Substanz stets der gleiche zusammengesetzte Atomcomplex auftritt, so können wir mit vieler Wahrscheinlichkeit annehmen, dass die Bestandtheile dieses Complexes sich in der Verbindung schon mit grösserer Kraft anziehen, dass dieser Complex als näherer Bestandtheil in der Verbindung präexistire. Ein solches findet nun bei einer grossen Anzahl von Säuren statt und es beruht hierauf die Aufstellung der sogenannten Säureradikale. Ein anderes ist es aber, wenn wir durch die Reaktionen auf die verschiedensten Beziehungen aufmerksam gemacht werden, wenn wir bei den verschiedenen Reaktionen verschiedene Gruppen auftreten sehen. Jede dieser Gruppen kann unter sonst gleichen Umständen im obigen Sinne Präexistenz beanspruchen und mit diesem Rechte können wir für dieselbe Substanz verschiedene rationelle Constitutionen aufstellen. Es ist indessen zu beachten, unter welchen Bedingungen diese Annahmen statthaben. Wir haben es mit chemischen Prozessen, mit in Zersetzung befindlichen Substanzen zu thun, mit Substanzen, deren einzelne Moleküle sich nicht mehr im Zustande der Gleichgewichtslage befinden, und in welchen gewiss ganz andere Attraktionen thätig sind, als bei der nicht in chemischer Thätigkeit befindlichen Substanz. Es ist kaum daran zu zweifeln, dass einer

Verbindung, deren Moleküle sich im Zustande der Ruhelage befinden, nur eine einzige rationelle Constitution zukommt, und dass die derselben beizulegenden anderen Formeln nicht mehr dieser Substanz als besonderem chemischen Individuum zukommen, sondern einem Complex von Molekülen, welcher nur in der empirischen Zusammensetzung mit dieser Substanz übereinkommt und worin als in einem in Zersetzung begriffenen Körper eine Umänderung in der Anordnung der Bestandtheile stattgefunden hat.

Von einer die rationelle Constitution ausdrückenden Formel kann also nur bei Verbindungen die Rede sein, deren Moleküle sich im Zustande der Gleichgewichtslage befinden. Für die wirkliche Existenz dieser Constitution lässt sich ein Beweis nicht beibringen, sie ist nur eine Hypothese, mit welcher wir nur den Ausdruck für eine Möglichkeit zu geben suchen. Wir können verlangen, dass die sogenannte rationelle Formel die verschiedenen chemischen Verhältnisse einer Substanz nach dem jemaligen Standpunkte der Wissenschaft möglichst einfach und übersichtlich ausdrücke; da dieselbe nichts absolut Wahres angibt, so kann sich dieselbe mit dem Fortschritt der Wissenschaft ändern; eine richtige Formel ist also nur eine relativ richtige und man hat bei Feststellung derselben immer darauf zu sehen, welche Reaktionen die wichtigsten sind und welche Formel die grösste Anzahl von Beziehungen darbietet. Man möge das im Folgenden über die Constitution der Säuren Gesagte hiernach beurtheilen. Vom Standpunkte der empirischen Naturforschung aus betrachtet, möchte die empirische Formel immer noch als die rationellste erscheinen, da dieselbe am wenigsten — und bei gewisser Auffassungsweise gar keine — Hypothesen einschliesst.

In Bezug auf die sogenannten rationellen Formeln, welche einige naturphilosophische Theoretiker in neuerer Zeit, unter Beachtung der Stellung jedes einzelnen Elements der Bestandtheile innerhalb der Verbindung, aufzustellen versuchten, mag daran erinnert werden, dass für solche Bestrebungen eine Basis für die zur so sehr beliebten Formel gewordene Zurückführung auf mathematische Prinzipien in der Lehre von der Combination und Permutation bereits seit längerer Zeit aufgefunden ist.

In dem dritten Viertheil des vorigen Jahrhunderts, als man unter dem Einfluss der Stahl'schen Phlogistontheorie anfing, die damals bekannten chemischen Verbindungen in grössere Gruppen zu ordnen, hatte man von der Constitution der Säuren eine Ansicht, welche derjenigen der gegenwärtigen Zeit geradezu entgegengesetzt war. Die anorganischen Säuren waren es besonders, welche man damals in Betrachtung zog. Heute betrachten wir die anorganischen Säureanhydride als Verbindungen eines bis jetzt unzerlegten Grundstoffes mit Sauerstoff, also als etwas Zusammengesetztes. Vor etwa hundert Jahren betrachtete man indessen umgekehrt die Säure als die einfachen Körper und die entsprechenden Grundstoffe, aus welchen man durch Verbrennung die Säuren erhielt, als zusammengesetzt. Wie man im Allgemeinen zur damaligen Zeit die Verbrennungserscheinungen als auf dem Entweichen eines Dinges, des Phlogistons, beruhend betrachtete, so hielt man auch die bei der Verbrennung des Phosphors, Schwefels, Antimons etc. entstehende Phosphorsäure, unvollkommene Schwefelsäure (unsere heutige schweflige Säure) etc. für Phosphor, Schwefel u. s. w. minus Phlogiston.

Zu der Ansicht, dass durch die Verbrennung ein einfacher Körper entstehe, mag die aus uralter Ueber-

lieferung in die alchymistische Anschauungsweise übergegangene Meinung, dass das Feuer eine Läuterung bewirke, nicht wenig beigetragen haben; überdiess begünstigten auch die sichtbaren Veränderungen, so z. B. die Entstehung der weissen Phosphorsäure, Arsensäure und Antimonsäure durch Verbrennung des rothgelben Phosphors, des schwarzen Arseniks und Antimons diese Ansicht von einer Läuterung. Die Farbe musste auf etwas beruhen, welches durch die Verbrennung entfernt wurde und dieses Etwas war eben das Prinzip der Verbrennlichkeit, das Phlogiston. Wir werden sogleich sehen, wie bald in dieser Ansicht von der Constitution der Säuren eine Aenderung eintrat. Eine Ansicht indessen, welche aus der damaligen Zeit sich bis auf unsere Tage erhalten hat, muss erst noch erwähnt werden. Man hatte schon damals beobachtet, dass die Einwirkung dieser durch Verbrennung erhaltenen Säuren auf die Erden- und Metallkalke (unsere heutigen Metalloxyde) erst dann recht energisch vor sich gehe, wenn man das Gemenge mit Wasser zusammengebracht hatte; man hatte bemerkt, dass dieses Zusammenbringen mit Wasser oft von starker Wärmeentwicklung begleitet war, so dass einzelne dieser Verbrennungsprodukte Wasser aus der Luft anzuziehen vermögen. Die Schwierigkeit und in vielen Fällen die Unmöglichkeit, dieses Wasser durch blosses Erhitzen vollständig zu entfernen, führten schon damals auf die Ansicht, dass die Säuren zu ihrem Bestehen eine gewisse Quantität Wasser nöthig hätten. Die Bemerkung, dass die Säuren sich mit den Erden und Kalken zu Salzen vereinigen könnten, dass unter geeigneten Umständen bei einer Anzahl Salzen wiederum Zerlegung in diese beiden Faktoren erfolgte, führte schon damals für die Säuren und ihre Abkömmlinge auf jene dualistische Be-

trachtungsweise, welche sich noch heute — und in Hinsicht auf die elementare Entwicklung der chemischen Prozesse gerade nicht mit Unrecht — einer ziemlich verbreiteten Anerkennung erfreut. Es muss hier zugleich noch eines Verhältnisses erwähnt werden, das zwar zur phlogistischen Zeit bereits erkannt war, welches aber durch die Erkenntniss der Natur des Sauerstoffes bestimmter ausgebildet wurde und sich ebenfalls noch bis heute fortgeerbt hat; es ist dies das Verhältniss der Säuren zu den Basen. Es wird nämlich noch heute von vielen Chemikern ein direkter Gegensatz zwischen Säure und Basis anerkannt, während Andere hierin nur zwei entfernte Stufen *einer* Reihe erblicken. In der That, wenn wir die Reihe KaO, NaO, LiO, BaO, CaO, MgO, Al_2O_3, SiO_3, SbO_3, AsO_3, PO_3, NO_3, SO_3 überschauen, so finden wir von den starken Alkalien im Lithion einen Uebergang zu den alkalischen Erden, welche durch die Magnesia mit der Thonerde und Kieselerde verbunden sind. Die Thonerde, eine Salzbasis, kann in manchen Fällen schon die Stelle einer Säure vertreten. Das stöchiometrisch gleich zusammengesetzte Antimonoxyd (antimonige Säure) ist eben so starke Base als Säure. Die damit isomorphe arsenige Säure vertritt nur noch in wenigen Salzen die Stelle der Basis, während die mit ihr in den Verbindungen isomorphe phosphorige Säure bereits eine starke Acidität besitzt, ebenso die entsprechend zusammengesetzte Säure des dem Phosphor in manchen Beziehungen ähnlichen Stickstoffes. Die salpetrige Säure darf schon den stärksten Säuren zugerechnet werden und so sind wir denn durch allmälige Uebergänge von den stärksten Alkalien zu den stärksten Säuren gelangt. Wenn die Naturforschung uns schon so oft gezeigt hat, dass schroffe Gegensätze in der Natur

nicht existiren, wenn es zu den Aufgaben der Forschung gehört, eine einheitliche Naturbetrachtung zu erstreben, so dürfen wir hoffen, dass wir die Stufenleiter vom Kali bis zur Schwefelsäure einst ebenso Schritt für Schritt verfolgen können, wie es heute bei einer Reihe von homologen Verbindungen der Fall ist.

Die im Anfange des letzten Viertheils des vorigen Jahrhunderts durch Priestley und Scheele gemachte Entdeckung des Sauerstoffes veranlasste allmälig eine vollständige Umwandlung der theoretisch-chemischen Ansichten und besonders war dies in Betreff der Säuren der Fall. Lange vor dieser Entdeckung lagen bereits einige Beobachtungen darüber vor, dass einzelne Substanzen durch die Verbrennung an Gewicht zunahmen, dieselben waren indessen wenig beachtet worden. Die Entdeckung des Sauerstoffes lenkte wieder auf diese Versuche und es wurde gezeigt, dass bei jeder Verbrennung, bei welcher die phlogistische Theorie ein Entweichen eines Stoffes annahm, eine Zunahme des Gewichts statt hatte. In Anbetracht dieses Umstandes suchte man die Phlogistontheorie zuerst dadurch zu retten, dass man dem Phlogiston eine Fähigkeit leichter zu machen zuschrieb. Diese sehr unwahrscheinliche Annahme erfreute sich indessen keiner grössern Anerkennung, während andererseits die Wichtigkeit des Sauerstoffes täglich mehr erkannt wurde. Lavoisier hatte zuerst alle Verbrennungserscheinungen und so auch die Bildung der Säuren durch eine Verbindung mit dem Sauerstoffe zu erklären gesucht und von einzelnen Beispielen, welche direkt den Einfluss des Sauerstoffes auf die Säuerung darzulegen gestatteten, ausgehend, wurde alsbald jede Säure als eine Sauerstoffverbindung angesprochen. Daher auch der Name Oxygenium (Säure erzeugender Stoff). Den Stoff, welchen

man in den Mineralsäuren als mit Sauerstoff verbunden betrachtete, unterschied man als das Radikal der Säure. Die organischen Verbindungen betrachtete man damals als Aggregate von Molekülen, worin die einzelnen Componenten nicht erst zu näheren Bestandtheilen verbunden waren und nach einem Vorschlag von Gay Lussac und Thenard unterschied man als organische Säuren diejenigen Verbindungen der organischen Elementarstoffe, in welchen mehr Sauerstoff enthalten, als nöthig ist, um mit dem vorhandenen Wasserstoff Wasser zu bilden, also allgemein Verbindungen vom Paradigma $C_x\ H_n\ O_{n\ +\ y}$. — Diese Theorie wurde indessen von den Urhebern selbst sehr bald wieder verlassen, indem dieselben mit der Ansicht hervortraten, es seien in den organischen Verbindungen die einfachsten Verbindungen der vier organischen Grundstoffe, nämlich Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff, Wasser und Ammoniak als nähere Bestandtheile anzunehmen. Es ist dies von Interesse, als der erste Versuch in der organischen Chemie, zusammengesetzte Gruppen anzunehmen Eine weitere Ausführung dieser Ansicht, gefördert durch die Arbeiten von Lavoisier, Scheele, Bergmann, Berthollet, Humphry, Davy, Fourcroy und Vauquelin führten zur Unterscheidung der Säuren der anorganischen Chemie, als solche mit einfachem Radikal von den organischen Säuren, in denen ein zusammengesetztes Radikal angenommen wurde, und es wurde schon damals hervorgehoben, dass das Radikal (das mit Sauerstoff verbundene) der Pflanzensäuren meist Kohlenstoff und Wasserstoff, das der im Thierkörper vorkommenden Säuren ausserdem noch Stickstoff enthalte. Diese Unterscheidung findet sich bereits in dem mit dem Abschluss des vorigen Jahrhunderts erschienenen, sämmtliche Theile der Chemie umfassenden Werk von Fourcroy: Système des connaissances chimiques.

Es ist bereits oben erwähnt worden, dass man den Sauerstoff auch als den säuernden Stoff derjenigen Säuren annahm, in welchen derselbe gerade nicht nachweisbar war, so z. B. bei der Flusssäure und Salzsäure. So betrachtete man noch in dem ersten Jahrzehnt dieses Jahrhunderts die Salzsäure als die Sauerstoffverbindung eines für sich nicht darstellbaren Radikals des Muriums; die Formel der hypothetisch wasserfreien Salzsäure war MuO_2, ihr Hydrat, das salzsaure Gas, war $MuO_2 + HO$ und die salzsauren Verbindungen $MuO_2 + RO$. Mit dieser Ansicht über die Constitution der Salzsäureverbindungen liessen sich alle Vorgänge ebensogut erklären, wie mit der heutigen sogenannten chloristischen Theorie. Die Bildung von Chlorcalcium beim Ueberleiten von Salzsäuregas über Calciumoxyd suchen wir uns heute durch die Formel

$$CaO + HCl = CaCl + HO$$

zur Anschauung zu bringen. In der Betrachtungsweise der sogenannten *antichloristischen Theorie* hatten wir für diesen Vorgang die Formel:

$$CaO + HO, MuO_2 = CaO, MuO_2 + HO.$$

Diese Theorie, so sehr sie auch dadurch ansprach, dass sie allen Salzen gleiche Constitution zuertheilte, hatte doch einige Punkte, welche mit der Theorie der Sauerstoffsäuren nicht überstimmten. Die Schwefelsäure, Phosphorsäure etc, welche man früher als dephlogistirten Schwefel, Phosphor u. s. w. betrachtete, hatte man für Verbindungen dieser letztern Stoffe mit Sauerstoff erkannt. Der Consequenz halber glaubte man nun auch die dephlogistirte Salzsäure (unser heutiges Chlor) als eine Verbindung der als Muriumbioxyd betrachteten Salzsäure mit Sauerstoff ansprechen zu müssen und demzufolge stellte man für das Chlor die Formel MuO_3 auf

und betrachtete es als eine über der Salzsäure stehende Oxydationsstufe des Muriumradikals. Es war dabei unerklärt, warum das Muriumtritoxyd der Eigenschaften einer Säure entbehre, während man gewohnt war, um so stärkere Säuren zu erhalten, je mehr Sauerstoff mit einem Radikal verbunden war. Dazu kam noch der Umstand, dass die Verbindungen MuO_8 und MuO_{10} (unsere Chlorsäure und Ueberchlorsäure) wiederum starke Säuren bildeten. Aehnliche Verhältnisse fanden sich bei dem 1811 von Courtois entdeckten Jod. Bei der Flussspathsäure, welche man im hypothetisch wasserfreien Zutsande als die Verbindung eines Radikals mit nur einem Aequivalent Sauerstoff betrachtete, konnte das Aequivalentgewicht dieses Radikals höchstens $= 3$ gesetzt werden, welche geringe Zahl keine Wahrscheinlichkeit für sich hatte. Die anlichloristische Theorie hat in neuerer Zeit in Schönbein wieder einen Verfechter gefunden.

Die Unmöglichkeit, die in diesen Säuren als mit Sauerstoff verbunden gedachten Radikale isolirt darzustellen, das chemische Verhalten der salzsauren Verbinbindungen zum Chlor führten endlich Berzelius zur Aufstellung der sogenannten *chloristischen Theorie.* Nach ihm ist das bei Einwirkung von Oxyden auf Sauerstoffsäuren auftretende Wasser ein *Edukt;* hingegen das Wasser, das bei Einwirkung von Oxyden auf Salzsäure etc. auftritt, ein *Produkt;* das in den salzsauren Verbindungen als mit dem Metall verbunden betrachtete ist keine Sauerstoffverbindung, sondern ein unzerlegbares Radikal, das Chlor. Unterstützt wurde diese Ansicht durch das damals von Gay-Lussac (1815) entdeckte Cyan, welches sich zur Blausäure, in welcher man ebenfalls keinen Sauerstoff nachweisen konnte, ebenso verhält, wie das Chlor zur Salzsäure. Von da an hatte man also zweierlei

Säuren zu unterscheiden, nämlich *Sauerstoffsäuren* und *Wasserstoffsäuren.*

Wenn die Theorie der Sauerstoffsäuren auch gerade nicht allen sich analog verhaltenden Verbindungen auch analoge Formeln beilegte, so legte sie ihnen doch wenigstens ähnliche Constitution bei. Dieser Umstand musste mit der Annahme, dass ein Theil der Säuren sauerstofffrei sei, aufgegeben werden und diese Verschiedenheit der Constitution musste auch für die Derivate dieser Säuren, die Salze, angenommen werden. Humphry Davy hatte nun einen Versuch gemacht, die Annahme, es sei sämmtlichen Salzen ähnliche Constitution beizulegen, auch ferner zu erhalten. Wie man früher für die sogenannten Wasserstoffsäuren die Constitution ähnlich den Sauerstoffsäuren annahm, so schlug nun Davy vor, den Sauerstoffsäuren eine den Wasserstoffsäuren ähnliche Constitution beizulegen, also sämmtliche Säuren als Verbindungen von durch Metallen vertretbarem Wasserstoff mit einem einfachen oder einem zusammengesetzten Radikal zu betrachten, also:

die Salzsäure als H Cl. Chlorwasserstoff,
die Blausäure als H (C_2N) Cyanwasserstoff,
die Schwefelsäure als H (SO_4) Sulfanwasserstoft,
die Essigsäure als H $(C_4H_3O_4)$ etc.

Man sieht, dass nach dieser später von Dulong erweiterten und um 1840 von Liebig auf's Neue empfohlenen Ansicht, den Säuren und Salzen wieder eine analoge Constitution zukommen würde. Es sind verschiedene Gründe für und wider diese Ansicht geltend gemacht worden. Vor Allem verdient hervorgehoben zu werden, dass die Wasserstoffsäurentheorie, auch *Binartheorie* genannt, etwas Thatsächliches ausdrückt, nämlich dass der basische Wasserstoff der Säure sich in dem gebildeten

Salze durch Metall ersetzt findet, während die Annahme der Sauerstoffsäurentheorie, dass ein Theil des Wasserstoffs mit einer äquivalenten Menge Sauerstoff zu Wasser verbunden in dem sogenannten Säurehydrat präexistire und dieses Wasser bei der Salzbildung durch ein Oxyd ersetzt werde, immer nur eine Hypothese ist. Ebenso wie die Wasserstoffsäurentheorie für alle Säuren und Salze ähnliche Constitution annimmt, nimmt sie auch für alle Salze ähnliche Bildungsweise an; das dabei auftretende Wasser ist stets *Produkt*, nie *Edukt*, da die Existenz von sogenannten Säurehydraten von dieser Theorie nicht angenommen wird.

Wenn wir annehmen, dass ebenso wie die Haloidsalze durch die Elektrolyse in Metall und Salzbilder, so auch die Derivate der Sauerstoffsäuren in Metall und den säurebildenden Complex, z. B. das Kaliumsulfat in K und SO_4, zerlegt werden und das bei Letzteren auftretende Oxyd- und Säurehydrat erst die Folge einer secundären, nicht elektrolytischen Reaktion ist, so lassen sich nach der Wasserstoffsäurentheorie die elektrolytischen Vorgänge besser erklären. Auch die zwischen der Zusammensetzung und dem spezifischen Volum aufgefundenen Beziehungen finden zum Theil in dieser Theorie bessere Erklärung; so würde hiernach die salpetrige Säure und ihre Derivate nicht als NO_3, HO, sondern als NO_4, H aufzufassen sein und hierdurch ein Anschluss an die häufig sich ähnlich verhaltenden Nitroverbindungen vermittelt werden. Manche Verhältnisse der mehrbasischen Säuren finden in der Wasserstoffsäurentheorie einen einfachern Ausdruck.

Diesen Vortheilen der Binartheorie lassen sich allerdings auch wieder Einwürfe zu Gunsten der andern Theorie entgegensetzen. Namentlich hat man hervorgehoben, dass die salzbildenden Gruppen, die die Binar-

theorie in den Säuren als mit Wasserstoff verbunden annimmt, fast alle im isolirten Zustand unbekannt seien, während man von den sogenannten wasserfreien Säuren eine grössere Anzahl dargestellt habe. In Betreff der Ansicht, ein für sich darstellbares Radikal sei mit mehr Wahrscheinlichkeit als in einer Verbindung existirend anzunehmen, als ein nicht isolirt darstellbares, muss auf das Eingangs Bemerkte verwiesen werden; wir werden weiter unten sehen, dass den sogenannten wasserfreien Säuren von einer grossen Anzahl Chemiker eine Constitution zugeschrieben wird, welche mit der Ansicht, sie seien als Säurehydrat minus Wasser zu betrachten, nicht im Einklange steht. Man hält es als weitern Einwurf gegen die Binartheorie nicht für wahrscheinlich, dass z. B. die so leicht oxydirbaren Alkalimetalle mit sauerstoffhaltigen Atomcomplexen in Verbindung sein können, ohne sich zu oxydiren; die Annahme, dass hier oxydirtes Metall mit dem Rest als wasserfreier Säure verbunden sei, hält man für wahrscheinlicher. Man muss hierbei indessen wohl beachten, dass diese Trennung von Metall und halogener Gruppe nur in unserer Vorstellung existirt; in der That müssen wir doch jedes Theilchen Metall mit jedem Theilchen Sauerstoff etc. in innigster Verbindung annehmen. Es widerspricht dieses Letztere, wie so vieles Andere, allerdings der atomistischen Anschauungsweise. Die Binartheorie muss bei einzelnen Säuren, die sich nach verschiedenen festen Verhältnissen mit Metallen verbinden können, zum Theil mehrere salzbildende Gruppen annehmen, wo die andere Theorie mit der Annahme einer einzigen wasserfreien Säure ausreicht. So müssten die nach der gewöhnlichen Schreibweise als KaO, SO_3 und $KaO, 2SO_3$, sowie KaO, CrO_3 und $KaO, 2CrO_3$ geschriebenen Verbindungen nach der Binartheorie als die

Verbindungen der Radikale SO_4, S_2O_7 und Cr_2O_7 betrachtet werden. Die erstere Ansicht scheint hier die gegenseitigen Beziehungen besser darzulegen. Bei den Salzen werden wir sehen, auf welche andere Weise sich diese wasserfreien sauren Verbindungen betrachten lassen. Man hatte früher die anorganischen Verbindungen und daher auch die anorganischen Säuren von den organischen dadurch zu unterscheiden gesucht, dass man in ersteren nur unzerlegte, in letzteren zusammengesetzte Radikale annahm. Diese Unterscheidung muss mit der Binartheorie fallen. Man hat übrigens auch von anderen Gesichtspunkten ausgehend hervorgehoben, dass man auch bei Annahme der Sauerstoffsäurentheorie in den anorganischen Säuren mit demselben Rechte zusammengesetzte Radikale annehmen könne, wie in den organischen Säuren.

Welcher der beiden Ansichten man nun auch zugethan sein möge, so steht es immerhin fest, dass eine Säure nach der einen Ansicht mit einer bestimmten Menge Metall, nach der andern Ansicht mit der diesem Metalle entsprechenden Menge Oxyd unter Freiwerdung von Wasser ein Salz zu bilden vermag, und dass, sobald eine genügende Menge Metall oder Oxyd vorhanden ist, die Säure hierdurch abgestumpft, neutralisirt, gesättigt wird Die Menge Metall oder Oxyd, welche zur Sättigung einer gewissen Menge Säure hinreichend ist, ist je nach dem Aequivalentgewicht und dem Sauerstoffgehalt des Oxyds eine verschiedene; hingegen ist die Menge Sauerstoff, die in der zur Sättigung von 100 Theilen einer Säure hinreichenden Menge Oxyd enthalten, bei den verschiedenen Oxyden immer die gleiche und die Zahl, welche diese Sauerstoffmenge ausdrückt, ist die *Sättigungscapacität* einer Säure genannt worden. Die Sättigungscapacität gibt also die Sauerstoffmenge derjenigen Quantität Oxyd an, welche mit 100 Theilen wasserfreier Säure ein neutrales Salz bildet. So haben wir z. B. in der als SO_3, HO betrachteten Schwefelsäure auf 40 Theile SO_3, 8 Theile Sauerstoff der Basis und durch die Proportion:

$$40 : 8 = 100 : x \text{ erhalten wir } x = 20.$$

Auf diese Weise erhalten wir als Sättigungscapacität der

Salpetersäure	14,81
gewöhnlichen Phosphorsäure	33,61
Pyrophosphorsäure	22,41
Metaphosphorsäure	11,20

Kohlensäure	36,36
Oxalsäure	22,22
Essigsäure	15,69 u. s. w.

Es leuchtet ein, dass der Ausdruck für die Sättigungscapacität sich auch in der Sprache der Binartheorie geben lässt. Sucht man die Quantität Säure, welche sich mit einem Aequivalent Basis oder Metall zu einem neutralen Salze verbindet, in Aequivalenten auszudrücken, so erhalten wir, wenn wir das Aequivalentgewicht der Säure mittelst der gewöhnlich angenommenen Zahlen ausdrücken, öfters Bruchtheile von Säureäquivalenten. So verbindet sich z. B. ein Aequivalent Kali mit einem Aeq. Salpetersäure (NO_5), einem Aeq. Chlorsäure (ClO_5), hingegen mit einem halben Aeq. Oxalsäure (C_2O_6), Pyrophosphorsäure (PO_5) und mit einem Drittel-Aeq. der gewöhnlichen Phosphorsäure (PO_5), oder Mekonsäure ($C_{14}HO_{14}$) zu einem neutralen Salz. Beziehen wir nun die Oxydmenge, in Aequivalenten ausgedrückt, auf *ein* Aequivalent Säure, so sehen wir, dass die Säuren theils mit einem, theils mit zwei, theils mit drei Aequivalenten Basis neutrale Salze bilden und man hat hierauf die Unterscheidung *einbasischer* und *mehrbasischer* Säuren gegründet. Von Letzteren sind bis jetzt nur *zweibasische* und *dreibasische* mit Bestimmtheit bekannt. Man lernte dieses Verhältniss zuerst durch Graham bei der Phosphorsäure kennen, indem man erkannte, dass die als wasserfreie Phosphorsäure betrachtete Verbindung PO_5 sich unter verschiedenen Umständen mit ein, zwei oder drei Aeq. Basis zu neutralen Salzen verbinden könne und die hierauf beliebte Unterscheidung einer einbasischen Metaphosphorsäure PO_5 HO,
zweibasischen Pyrophosphorsäure PO_5 2 HO
und dreibas. gewöhnlichen Phosphorsäure PO_5 3 HO
bildet den Ausgangspunkt für die Lehre von den mehrbasischen Säuren. Zugleich wurde die Erkenntniss dieses Verhältnisses als ein zu Gunsten der Wasserstoffsäurentheorie zeugender Umstand angesprochen. Es lässt sich nämlich nicht erklären, worauf es beruhen könnte, dass die gleiche Gruppe PO_5 sich bald mit einem oder zwei oder drei Aequivalenten Wasser oder Basis nach festem Verhältniss verbindet, während die Wasserstoffsäurentheorie drei ganz verschiedene Gruppen PO_6, PO_7 und PO_8 in den drei Säuren annimmt und da nach der alt-

hergebrachten Ansicht einem grössern Sauerstoffgehalt der Säure auch eine grössere Acidität derselben entspricht, so braucht PO_7 mehr Metall zur Sättigung als PO_6 und PO_8 wiederum mehr als PO_7.

Ebenso wie bei den mehrbasischen Säuren die basischen Wasserstoffäquivalente (man mag diesen Ausdruck weder im Sinne der Wasserstoff-, noch in demjenigen der Sauerstoffsäurentheorie auffassen; vielmehr soll hier nur die Thatsache ausgedrückt werden) durch mehrere Aequivalente eines einzigen Metalles ersetzt werden können, so kann man dieselben auch durch verschiedene Metalle substituiren und so die Doppel- und Trippelsalze bilden. Wird nicht sämmtlicher Wasserstoff durch Metall ersetzt, so erhält man eine noch saure Verbindung, die sauren Salze. Die Bildung dieser Doppelsalze und sauren Salze hat man nun als Kriterium benutzt darüber, ob eine Säure einbasisch oder mehrbasisch sei. Diese Kennzeichen sind indessen sehr problematischer Natur, denn wenn auch in vielen Fällen die Formel der Säure eine Theilung nicht zuliess (so z. B. bei vielen organischen Säuren, deren Formel dann nicht mehr der Annahme gerader Anzahl von Aequivalenten Kohlenstoff und Sauerstoff entsprach), so war dies doch in andern Fällen thunlich; ausserdem sind theils die sauren, theils die neutralen Salze nicht oder nur sehr schwierig darzustellen. Man suchte daher nach anderen Kriterien zur Feststellung der Basicität einer Säure und es findet sich das dahin Gehörige im Folgenden zusammengestellt.

Einbasische Säuren bilden gewöhnlich nur *eine* Reihe von Salzen; seltener geschieht es, dass das *Säurehydrat* sich mit dem neutralen Salze vereinigt und so zur Bildung eines Salzes von saurer Reaktion Veranlassung gibt. Sie bilden nur *einen* neutralen Aether, nie eine Aethersäure; sie geben nur zur Bildung eines einzigen und zwar neutralen (nie sauren) Amids Gelegenheit, welches man bei einer Condensation auf 4 Volumen Dampf auf die Grundform NH_3 beziehen kann. Das Amid der einbasischen Säuren kann unter Verlust eines Doppeläquivalentes Wasser die Nitryle bilden. Die Anhydride einbasischer Säuren (siehe unten) können nur auf Umwegen dargestellt werden, nicht aber durch Erhitzen des Säurehydrats. Eine Ausnahme bildet die gewöhnlich als einbasisch betrachtete Jodsäure, indem sich

dieselbe auch als Anhydrid mit ihren neutralen Salzen verbinden kann und dieses Anhydrid kann direkt aus dem Hydrat erhalten werden.

Zweibasische Säuren können zwei Reihen von Salzen und von Aethern bilden, neutrale und saure. Die sauren Aether, die Aethersäuren der zweibasischen Säuren sind stets einbasisch. Hier sind auch die Doppelsalze und Doppeläther zu erwähnen. Die wasserfreien sauren Salze (KaO, $2SO_3$ z. B.) werden mit Ausnahme der Jodsäure nur von zweibasischen Säuren gebildet. Die zweibasischen Säuren geben zur Entstehung von drei Amiden Veranlassung, zwei neutrale Amide und eine Aminsäure. Bei einer Condensation auf 4 Vol. Dampf können wir das eigentliche Amid auf die Grundform N_2H_6, das sogenannte Imid auf diejenige NH_3 und die stets einbasische Aminsäure auf die Grundform $NH_4O.HO$ beziehen. Ein Nitryl einer zweibasischen Säure kennt man nur bei der Oxalsäure. Hier wird es durch den Austritt von $2\,H_2O_2$ aus dem Amid gebildet; dieses Nitryl ist das Cyan. Die Anhydride zweibasischer Säuren können zum Theil durch Erhitzen der Säurehydrate erhalten werden. Bei der trockenen Destillation zweibasischer Säuren werden sehr oft einbasische Pyrosäuren erhalten.

Dreibasische Säuren können drei Reihen von Salzen bilden; ferner zwei Aethersäuren, eine einbasische und eine zweibasische; ihre Anhydride sind wiederum nicht auf direktem Wege zu erhalten. Die dreibasischen Säuren geben drei neutrale Amide entsprechend den Grundformen N_3H_9, N_2H_6 und NH_3, eine einbasische und eine zweibasische Aminsäure. Nitryle sind von denselben nicht bekannt. Dreibasische Säuren können bei der trockenen Destillation zur Entstehung zweibasischer Pyrosäuren Veranlassung geben.

Vierbasische Säuren sind bis jetzt noch nicht mit Bestimmtheit bekannt. Man hat Gründe, die Pyrophosphorsäure als eine solche zu betrachten.

Mit Zugrundelegung der vorstehend gegebenen Kennzeichen hat man nun viele Säuren, die man früher als einbasisch ansah, als mehrbasische Säuren angesprochen, als zweibasisch z. B. die Kohlensäure, Oxalsäure, Mesoxalsäure, Mellithsäure, die Säuerungsstufen des Schwefels, Selens und Tellurs, die Chromsäure etc., welche indessen von vielen Chemikern, welche die oben angeführten

Gründe nicht als zureichend betrachten, noch für einbasische Säuren gehalten werden. Es muss hier erwähnt werden, dass bei einigen Säuren erkannt wurde, dass sie unter Beibehaltung der bisherigen Formel zwei durch Metalle vertretbare Wasserstoffäquivalente besitzen, dass sie also zweibasische Säuren seien, so z. B. die Milchsäure $C_6H_6O_6$, die Salicylsäure $C_{14}H_6O_6$. Mit dieser Entdeckung wurde allerdings die Constitution einer Anzahl von Verbindungen aufgeklärt; hingegen existiren auch noch Verbindungen der früher als einbasisch betrachteten Säure, welche sich der Annahme eines zweibasischen Radikals nicht fügten. Man glaubte sich hier mit der Annahme helfen zu können, dass dieselbe Säure bald einbasisch, bald zweibasisch sei. Beachten wir nun, dass hiermit auch die physikalischen Verhältnisse eine Aenderung erleiden, so heisst eine solche Betrachtungsweise in andern Worten, es komme derselben Verbindung nicht immer dieselben physikalischen Eigenschaften zu, die Bestandtheile seien z. B. einmal anders condensirt als das andere Mal. Es leuchtet ein, dass dies nicht angenommen werden kann; eine freie chemisch unthätige Säure kann entweder nur einbasisch oder nur zweibasisch angenommen werden. Ein anderes ist es aber, wenn wir von der chemisch thätigen Verbindung sprechen (siehe oben), vom Verhalten der Säure zu irgend einem Derivat. Hier können wir wohl sagen, die Säure verhält sich in einem Falle wie eine einbasische, in einem andern wie eine zweibasische; es ist hier nicht von der Säure selbst, sondern von einer Beziehung zu einem Zersetzungsprodukt die Rede. Wir können z. B. die zweibasische Schwefelsäure in Bezug auf die Verbindung S_2HO_6Cl. als Oxydhydrat des einbasischen Radikals S_2HO_6 in Reaktion tretend betrachten. Die zweibasische Salicylsäure betrachten wir im freien Zustande als das Oxydhydrat des Radikals $C_{14}H_4O_2$; haben wir indessen ihre Beziehungen zum Salicylhyrür z. B. im Auge, so können wir sie allerdings in dieser Relation als $C_{14}H_5O_4.O,HO$ (einbasisch) betrachten. Eine Säure kann in Bezug auf die Rolle, welche sie bei einem chemischen Prózesse einnimmt, in Reaktion treten, wie wenn sie eine andere Basicität besässe. In dieser Auffassungsweise ist es wohl annehmbar, dass eine Säure bald als einbasisch, bald als mehrbasisch angesprochen wird.

Ehe wir nun zur Betrachtung einzelner Säuregruppen und ihres Zusammenhangs untereinander übergehen, müssen wir den Einfluss der weitern Ausbildung der Theorie der zusammengesetzten Radikale auf die Ansicht, welche näheren Bestandtheile in den Säuren anzunehmen seien, kennen lernen.

Es ist bereits früher bemerkt worden, dass man schon gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts in den organischen Säuren zusammengesetzte Complexe, verbunden mit Sauerstoff, annahm. Diess Ansicht wurde nun auch bei der weitern Ausbildung der Radikaltheorie durch Berzelius beibehalten. Er fand es mit der von ihm aufgestellten elektrochemischen Theorie vollständig im Einklange, dass nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, nicht aber der elektronegative Sauerstoff Bestandtheil zusammengesetzter Radikale sein könne. Das in der wasserfreien Säure mit Sauerstoff Verbundene nahm man, ohne weitere Beachtung der Umsetzungsprodukte, als Radikal der Säure an und diese Betrachtungsweise wurde noch dadurch gefördert, dass man viele organische Säuren mit 3 Aeq. Sauerstoff in ihrem Anhydrid mit einer Anzahl anorganischer Säuren vergleichen konnte, in welchen mit einem unzerlegten Grundstoff ebenfalls 3 Aeq. Sauerstoff verbunden waren. So verglich man die wasserfreie

Schwefelsäure,	Benzoesäure,	Essigsäure,
$(S)\ O_3$	$(C_{14}\ H_5)\ O_3$	$(C_4\ H_3)\ O_3$

ihre Hydrate

$(S)\ O_3,\ HO$ $\quad$ $(C_{14}\ H_5)\ O_3,\ HO$ und $(C_4\ H_3)\ O_3,\ HO$

und ihre übrigen Abkömmlinge. Die analoge Zusammensetzung leitete darauf, das in der anorganischen Chemie Anerkannte auch auf die organische Chemie zu übertragen.

Es waren zuerst Wöhler und Liebig, welche bei ihrer wichtigen Untersuchung der Umänderungsprodukte des Bittermandelöls (1833) die gegenseitigen Beziehungen der verschiedenen Derivate desselben mittelst Annahme sauerstoffhaltiger Radikale besser erklären zu können glaubten. Sie nahmen in der Benzoesäure und ihren Derivaten das Radikal Benzoyl $C_{14}H_5O_2$ an. Der Autorität von Berzelius, welcher in Rücksicht auf die damals noch allgemein anerkannte elektrochemische Theorie gegen die Annahme eines solchen Radikals ankämpfte, ferner dem Einflusse Liebig's selbst, welcher mittheilte, auf welch' andere Weise diese Verbindungen sich noch

betrachten liessen, ist es zuzuschreiben, dass man die Annahme sauerstoffhaltiger Radikale damals nicht so allgemein annahm. In dem nun folgenden Decennium lernte man indessen noch eine grössere Anzahl von Verbindungen kennen, welche die Annahme sauerstoffhaltiger Radikale verlangten, wenn man nicht wie Berzelius die betreffenden Verbindungen durch sehr verwickelte und den gegenseitigen Beziehungen viel weniger entsprechende Formeln bezeichnen wollte; ausserdem lernte man noch Thatsachen kennen, die mit der elektrochemischen Theorie ebenfalls nicht übereinstimmten, so z. B. die Subsitutionstheorie, und ein grösserer Theil der Chemiker ward hierdurch veranlasst, mit Hintansetzung der elektrochemischen Theorie die Annahme sauerstoffhaltiger Säureradikale zu gestatten. Man betrachtete als Säureradikal denjenigen aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff etc. zusammengesetzten Complex, welcher in den wasserfreien einbasischen Säuren mit einem, in den wasserfreien zweibasischen Säuren mit zwei und in den wasserfreien dreibasischen Säuren mit drei Aequivalenten Sauerstoff verbunden war. Die von Gerhardt behufs besseren Verständnisses der Umsetzungen vorgeschlagene Beziehung der Verbindungen auf wenige einfache Grundformen, die Erkenntniss des Gesetzes der geraden Aequivalentenzahl, die Annahme, die Formeln sämmtlicher Verbindungen so zu schreiben, dass sie in Dampfform einer Condensation auf 4 Volumen entsprechen, die zwischen der Zusammensetzung und den physikalischen Eigenschaften aufgefundenen Regelmässigkeiten und die Ansicht, dass man in den anorganischen Säuren mit demselben Rechte und auf die gleiche Weise zusammengesetzte Radikale annehmen könne, wie in den organischen, führten nun für die Derivate der einzelnen Säuren zur Aufstellung von Formeln, welche sich besonders auf die Symmetrie der chemischen Reaktionen gründeten und das Verständniss derselben wesentlich erleichterten.

Es folgt hier mit Bezugnahme auf die Annahme dreier Grundformen, Wasserstoff $= H_2$, Wasser $= H_2O_2$ und Ammoniak NH_3, eine Zusammenstellung der Derivate der Säuren von verschiedener Basicität. Einige dieser Abkömmlinge werden uns dann spezieller beschäftigen.

Setzen wir das Radikal einer einbasischen Säure R', einer zweibasischen R'', einer dreibasischen R''',

ferner M = Metall und Ae = Aetherradikal, so haben wir folgende Verbindungen:

1) Bei den einbasischen Säuren:

Grundform.

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}:$	$\left.\begin{matrix}R'\\H\end{matrix}\right\}$ Hydrür. Aldehyd.	$\left.\begin{matrix}R'\\R'\end{matrix}\right\}$ Isolirtes Radikal.	$\left.\begin{matrix}R'\\Cl\end{matrix}\right\}$ Haloid-verbindung.	$\left.\begin{matrix}R'\\Ae\end{matrix}\right\}$ Aceton.
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2:$	$\left.\begin{matrix}R'\\H\end{matrix}\right\}O_2$ Säurehydrat.	$\left.\begin{matrix}R'\\R'\end{matrix}\right\}O_2$ Anhydrid.	$\left.\begin{matrix}R'\\M\end{matrix}\right\}O_2$ Neutrales Salz.	$\left.\begin{matrix}R'\\Ae\end{matrix}\right\}O_2$ Aether.
$N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.:$	$N\left\{\begin{matrix}R'\\H\\H\end{matrix}\right.$ Amid.	($NR'H_2 - 2\,HO$ = Nitryl.)		

2) Bei den zweibasischen Säuren:

$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}:$	$\left.\begin{matrix}R''\\Cl_2\end{matrix}\right\}$ Haloidverbindung.	(Die übrigen Verbindungen sind nicht mit Bestimmtheit bekannt.)			
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2:$	$R''\}O_2$ Säureanhydrid.	$NH_2\left.\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right\}O_2$ Aminsäure.			
$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4:$	$\left.\begin{matrix}R''\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ Säure-hydrat.	$\left.\begin{matrix}R''\\MH\end{matrix}\right\}O_4$ Saures Salz.	$\left.\begin{matrix}R''\\M_2\end{matrix}\right\}O_4$ Neutr. Salz.	$\left.\begin{matrix}R''\\AeH\end{matrix}\right\}O_4$ Aether-säure.	$\left.\begin{matrix}Ae_2\\R''\end{matrix}\right\}O_4$ Neutr. Aether.
$N_2\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right.:$	$N\left\{\begin{matrix}R''\\H_2\\H_2\end{matrix}\right.$ Amid.				
$N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.:$	$N\left\{\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}\right.$ Imid.				

3) Bei den dreibasischen Säuren:

$\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}:$	$\left.\begin{matrix}R'''\\H_3\end{matrix}\right\}$ Hydrür.	$\left.\begin{matrix}R'''\\Cl_3\end{matrix}\right\}$ Haloidvbdg.			
$\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_6:$	$\left.\begin{matrix}R'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$ Säurehydr.	$\left.\begin{matrix}R'''\\R'''\end{matrix}\right\}O_6$ Anhydrid.	$\left.\begin{matrix}R'''\\MH_2\end{matrix}\right\}O_6$	$\left.\begin{matrix}R'''\\M_2H\end{matrix}\right\}O_6$	$\left.\begin{matrix}R'''\\M_3\end{matrix}\right\}O_6$
			Salze.		
	$\left.\begin{matrix}R'''\\Ae_3\end{matrix}\right\}O_6$ Neutr. Aether.	$\left.\begin{matrix}R'''\\Ae_2H\end{matrix}\right\}O_6$ Einbasische,	$\left.\begin{matrix}R'''\\AeH_2\end{matrix}\right\}O_6$ Zweibasische Aethersäure		
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2:$	$\left.\begin{matrix}NHR'''\\H\end{matrix}\right\}O_2$ Einbasische Aminsäure.				
$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4:$	$\left.\begin{matrix}N_2H_5R'''\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ Zweibasische Aminsäure.				
$N_3\left\{\begin{matrix}H_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right.:$	$N_3\left\{\begin{matrix}R'''\\H_3\\H_3\end{matrix}\right.$ Triamid.				

Grundform.

$N_2 \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ H_3 \end{matrix} \right.$: $N_2 \left\{ \begin{matrix} R''' \\ H_3 \end{matrix} \right.$ **Biamid.**

$N \left\{ H_3 \right.$ $N_2 \left\{ R''' \right.$ **Monamid.**

Nach den Regeln der Substitutionstheorie können hieraus noch weitere Verbindungen abgeleitet werden, so z. B. durch Ersetzung des Sauerstoffs durch Schwefel, Selen oder Tellur, die gewöhnlich als *Sulfosäuren*, *Selenosäuren* und *Tellurosäuren* bezeichneten Verbindungen.

Einige dieser Verbindungen sollen hier nun näher besprochen werden.

Haloidverbindungen. Den höheren Chlor-, Brom- und Jodverbindungen mancher Radikale kömmt neben einer sauren Reaktion auf Pflanzenfarbstoffe die Eigenschaft zu, sich mit niedrigern Chlor-, Brom- und Jodverbindungen zu vereinigen und so Verbindungen zweier Chloride zu bilden, die man analog den Salzen zusammengesetzt betrachten kann. In Beziehung hierauf ist vorgeschlagen worden, die höheren Haloidverbindungen als *Chloro-Bromo-Jodosäuren* zu betrachten. Da indessen diese Eigenschaft, derartige Verbindungen zu bilden, nicht allen höheren Chloriden etc. zukömmt, so hat diese Betrachtungsweise keinen allgemeinern Anklang gefunden. Einige dieser Verbindungen hat man später als Haloide von zusammengesetzten Radikalen angesprochen.

Anhydride. Dieselben wurden früher allgemein, und von einigen Chemikern noch heute, als die Säurehydrate minus Wasser betrachtet. Bei Annahme des Gesetzes der geraden Aequivalentenzahl und der Schreibweise auf 4 Vol. Dampfdichte kommt indessen dem Wasser die Formel H_2O_2 zu und in den einbasischen und dreibasischen Säuren könnte daher Wasser nicht als präexistirend angenommen werden. Hiermit steht im Zusammenhange, dass bei diesen Säuren die Anhydriden nur auf indirektem Wege darstellbar sind. In den zweibasischen Säurehydraten könnte die Präexistenz von Wasser eher tolerirt werden. Hier sind auch die Anhydride zum Theil auf direktem Wege zu erhalten. In Anbetracht obiger Annahmen und der Regelmässigkeiten in den Siedepunkten, der relativen Raumerfüllung und anderer physikalischer Verhältnisse, ferner mit Bezug auf die Bildungsweise hat man den Anhydriden der einbasischen und dreibasischen Säuren ein doppelt so hohes Aequivalentgewicht beigelegt.

Die Darstellung von Anhydriden, welche die Radikale zweier verschiedenen Säuren enthalten, spricht sehr zu Gunsten dieser Ansicht. Diejenigen Chemiker, welche diese Doppelanhydride nicht als ein einziges Molekül, sondern als eine Verbindung zweier Anhydride betrachten, müssen, um consequent zu sein, das Anhydrid einer Säure auch als eine Verbindung von zwei Aequivalenten desselben Anhydrids ansprechen

Zur Darstellung der Anhydride lässt man auf ein Salz (am besten ein Alkalisalz) einer Säure die Chlorverbindung des entsprechenden Radikals einwirken, so z. B. bei dem Essigsäureanhydrid:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ Na \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ C_4H_3O_2 \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\right\}.$$

Man ersieht hieraus leicht die Bildungsweise der erwähnten Doppelanhydride. Man braucht nur die Derivate zweier verschiedenen Radikale aufeinander reagiren zu lassen. So bei der Bildung des Benzœ-Essigsäureanhydrids:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ Na \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

oder:

$$= \left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ C_4H_3O_2 \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\right\}.$$

$$\left.\begin{matrix} C_{14}H_5O_2 \\ Na \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

Das bei der Darstellung der Chloride als Nebenprodukt auftretende PO_2Cl_3 (Phosphoroxychlorid, Phosphorylchlorid) kann wiederum zur Darstellung der Anhydride benutzt werden. Lässt man 1 Aeq. Phosphorylchlorid auf 6 Aeq. des Alkalisalzes einer Säure wirken, so bildet sich zuerst das Chlorid des Radikals neben einem Phosphat:

$$3 \left.\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} PO_2 \\ Cl_3 \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} PO_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_6 + 3 \left.\begin{matrix} R \\ Cl \end{matrix}\right\}.$$

und in zweiter Phase wirken die übrigen 3 Aeq. Salz auf die gebildeten 3 Aeq. Chlorid und bilden nach der oben angegebenen Reaktion 3 Aeq. Anhydrid. Die letztere Darstellungsmethode ist die vortheilhaftere.

Von den Zersetzungen der Anhydride sind die folgenden besonders zu beachten:

Mit Wasser gekocht bildet sich allmälig Säurehydrat:

$$\left.\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O_2 = 2 \left.\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\right\} O_2.$$

Mit Alkohol in der Wärme behandelt bilden sie Aether:

$$\left.\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix}Ae\\H\end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix}Ae\\H\end{matrix}\right\} O_2 = 2 \left.\begin{matrix}R\\Ae\end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O_2.$$

Die mehrbasischen Säuren bilden hierbei Aethersäuren.

Mit Ammoniak bildet das Anhydrid ein Amid oder eine Aminsäure:

$$\left.\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\right\} O_2 + 2\,NH_3 = 2\,N \left\{\begin{matrix}R\\H\\H\end{matrix}\right. + H_2O_2$$

oder:

$$R''O_2 + NH_3 = \left.\begin{matrix}NH_2R''\\H\end{matrix}\right\} O_2$$

oder:

$$\left.\begin{matrix}R'''\\R'''\end{matrix}\right\} O_6 + 2\,NH_3 = 2 \left.\begin{matrix}NHR'''\\H\end{matrix}\right\} O_2 + H_2O_2.$$

Aethersäuren. Eine einbasische Säure kann mit einem, eine zweibasische mit zwei und eine dreibasische mit drei Aeq. Alkohol unter Austritt von resp. 1 oder 2 oder 3 H_2O_2 die neutralen Aether bilden. Die sauren Aether entsprechen einer Verbindung mit weniger Alkohol und zwar:

$$\left.\begin{matrix}R''\\H_2\end{matrix}\right\} O_4 + 1 \left.\begin{matrix}Ae\\H\end{matrix}\right\} O_2 = \left.\begin{matrix}R''\\AeH\end{matrix}\right\} O_4 + H_2O_2$$

oder:

$$\left.\begin{matrix}R'''\\H_3\end{matrix}\right\} O_6 + 2 \left.\begin{matrix}Ae\\H\end{matrix}\right\} O_2 = \left.\begin{matrix}R'''\\Ae_2H\end{matrix}\right\} O_6 + 2\,H_2O_2$$

(Einbasische Aethersäuren.)

ferner:

$$\left.\begin{matrix}R'''\\H_3\end{matrix}\right\} O_6 + 1 \left.\begin{matrix}Ae\\H\end{matrix}\right\} O_2 = \left.\begin{matrix}R'''\\AeH_2\end{matrix}\right\} O_6 + H_2O_2.$$

Zweibas. Aethersäure.

Es tritt also bei der Bildung der Aethersäuren für je ein Aequivalent Alkohol ein Molekül Wasser H_2O_2 aus. Die sonst den sauren Salzen vergleichbaren Aethersäuren sind nicht unmittelbar dadurch zu erhalten, dass man dem neutralen Aether Säurehydrat zufügt Man stellt dieselben, wie im Früheren angegeben, durch Einwirkung von Alkohol auf das Säurehydrat oder Anhydrid dar. Auch durch Reaktion des Alkohols auf die Chloride mehrbasischer Säuren können Aethersäuren erhalten werden. Sie sind meistens syrupöse Flüssigkeiten, die bei weiterm Erhitzen Zersetzungsprodukte des entsprechenden Alkohols geben und Säurehydrat hinterlassen. Nur wenige sind unzersetzt flüssig. Sie sind fast sämmtlich mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar.

Wie man bei Einwirkung von Ammoniak auf die neutralen Aether das Amid erhält, so stellt man durch

Einwirkung desselben auf die Aethersäuren die Aminsäuren dar:

$$\left.\begin{matrix}R''\\AcH_2\end{matrix}\right\}O_4 + NH_3 = \left.\begin{matrix}NH_2R''\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}Ac\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

oder:

$$\left.\begin{matrix}R'''\\AcH_2\end{matrix}\right\}O_6 = 2\,NH_3 = \left.\begin{matrix}N_2H_5R'''\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix}Ac\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

Je nach den verschiedenen Zersetzungsweisen kann die Aethersäure als mit verschiedener rationeller Formel in die Reaktion eingehend gedacht werden, so kann z. B. die Aetherschwefelsäure als

$$\left.\begin{matrix}C_4H_5.H\\S_2O_4\end{matrix}\right\}O_4 \text{ oder als } \left.\begin{matrix}C_4H_5O\\HO\end{matrix}\right\}2\,SO_3 \text{ oder als } \left.\begin{matrix}C_4H_5.S_2O_6\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

oder als $C_4H_5O,SO_3 + HO,SO_3$ etc. betrachtet werden. Die sauren Salze der Mineralchemie lassen eine ganz ähnliche Betrachtungsweise zu wie die Aethersäuren und es lassen sich dann die wasserfreien sauren Salze als die Anhydride, die abnormen sauren Salze, in welchen man als Basis eine Haloidverbindung annimmt, als die Chloride der betreffenden Radikale betrachten. Ebenso wie wir die Verbindungen:

$$\left.\begin{matrix}AcS_2O_6\\H\end{matrix}\right\}O_2 \qquad \left.\begin{matrix}AcS_2O_6\\AcS_2O_5\end{matrix}\right\}O_2 \qquad \text{und} \qquad \left.\begin{matrix}AcS_2O_6\\Cl\end{matrix}\right\}$$

als Hydrat, Anhydrid Chlorid der Aetherschwefelsäure.

ansprechen, können auch die Verbindungen:

$$\left.\begin{matrix}KS_2O_6\\H\end{matrix}\right\}O_2 \qquad \left.\begin{matrix}KS_2O_6\\KS_2O_6\end{matrix}\right\}O_2 \qquad \text{und} \qquad \left.\begin{matrix}KS_2O_6\\Cl\end{matrix}\right\}$$

entsprechend $KO,HO,2SO_3$ $\quad 2(KO.\,2SO_3)$ $\quad KCl,2SO_3$

als Hydrat, Anhydrid und Chlorid einer Kaliumschwefelsäure

und ebenso bei anderen Säuren betrachtet werden.

Aminsäuren. Ebenso wie die neutralen Säureamide sich als entwässerte neutrale Ammoniumsalze betrachten lassen, kann man die sauren Amide als saure Ammoniumsalze minus Wasser ansprechen und zwar tritt für je ein Aequivalent noch vertretbaren Wasserstoffs ein Doppeläquivalent Wasser aus.

$$\left.\begin{matrix}R''\\NH_4.H\end{matrix}\right\}O_4 - 2\,HO = \left.\begin{matrix}NH_2R''\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

$$\left.\begin{matrix}R'''\\NH_4H_2\end{matrix}\right\}O_6 - 4\,HO = \left.\begin{matrix}NHR'''\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

$$\left.\begin{matrix}R'''\\N_2H_5H\end{matrix}\right\}O_6 - 2\,HO = \left.\begin{matrix}N_2H_5R'''\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$$

Sie können zum Theil aus den Ammoniumsalzen,

zum Theil, wie oben angegeben, aus den Aethersäuren oder Anhydriden erhalten werden. Zweibasische Aminsäuren kennt man nur wenige. So scheint How eine solche von der Mekonsäure dargestellt zu haben Die Harnsäure ist eine zweibasische Aminsäure von noch unbekannter Constitution. Durch Behandlung mit Wasser unter höherm Druck oder durch Kochen mit Säuren oder Alkalien nehmen die Aminsäuren wieder Wasser auf und verwandeln sich in die ihnen entsprechenden Ammoniumsalze. Mit Alkalihydrat geschmolzen geben sie Ammoniakgas und das Alkalisalz der entsprechenden Säure. Das neutrale Amid der zweibasischen und das Bi- und Triamid der dreibasischen Säuren können als die den Aminsäuren entsprechenden Amide betrachtet werden. Diejenigen Chemiker, welche die mehrbasische Natur des in den Aminsäuren enthaltenen Säureradikals nicht anerkannten, betrachteten die Aminsäuren entweder als wasserfreie saure Ammoniaksalze, so die Carbaminsäure als $NH_3, 2CO_2$, oder als Verbindungen des neutralen Amids mit Säurehydrat, so z. B. die Sulfaminsäure

$$\left.\begin{matrix} NH_2(S_2O_4) \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \text{ als } NH_2SO_2 + SO_3HO.$$

Diese Betrachtungsweise ist indessen für andere Aminsäuren, z. B. die Phosphaminsäure $\left.\begin{matrix} NH.PO_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$, nicht zulässig, wenn man die einfachste Formel beibehalten will. Die zuletzt erwähnte Betrachtungsweise wurde von Schlossberger auf sämmtliche Amide ausgedehnt. Man hat die Aminsäuren zum Theil auch als Säurehydrate betrachtet, worin H durch NH_2 (Amid) substituirt wäre und man hat diese insbesondere als „Amidosäuren“ unterschieden.

Gepaarte Säuren. Die früher erwähnten Amin- und Aethersäuren, sowie Verbindungen von Säuren mit alkoholartigen Substanzen (z. B. Zuckerschwefelsäure) und diejenigen Säuren, worin Wasserstoff durch Chlor, Brom oder Jod vertreten ist, können zwar den gepaarten Säuren zugezählt werden, wir wollen indessen unter dieser Rubrik nur diejenigen Fälle besprechen, wo zwei ausgesprochene Säuren sich zu einer neuen Säure vereinigen, und da haben wir besonders die Nitrosäuren und Sulfosäuren zu beachten. Betrachten wir die Salpetersäure als das Oxydhydrat eines wahrscheinlich mit der Unter-

salpetersäure identischen zusammengesetzten Radikals NO_4, so können wir die Nitroverbindungen hieraus durch doppelte gegenseitige Zersetzung ableiten. So z. B. die Nitrobenzœsäure:

$$C_{14}H_6O_4 + \left.\begin{matrix}NO_4\\H\end{matrix}\right\} O_2 = C_{14}\left.\begin{matrix}NO_4\\H_5\end{matrix}\right\} O_4 + H_2O_2$$

Wir kennen Mono-, Bi- und Tri-Nitrosäuren. Diejenigen Chemiker, welche die Existenz des Radikals NO_4 nicht annehmen, betrachten die Nitrosäuren als Verbindungen des Restes der Säure mit wasserfreier Salpetersäure, deren Basicität dadurch nicht erhöht werde. Eine gleiche Betrachtung hatte man auch auf die Sulfosäuren angewandt und so bezeichnete man die Nitro- und Sulfobenzœsäure beispielsweise auch als Benzœsalpetersäure und Benzœschwefelsäure.

Weniger einfach als die Verhältnisse der Nitrosäuren sind diejenigen der Sulfosäuren. Hier ist es namentlich das Anhydrid der Schwefelsäure, welches die gepaarten Säuren am leichtesten bildet und zwar tritt hier kein Wasser aus, sondern ein Aequivalent des Anhydrids vereinigt sich direkt mit einem Aequivalent der Säure zu einer gepaarten Säure von höherer Basicität. So gibt die Essigsäure eine zweibasische Sulfoessigsäure:

$$C_4H_4O_4 + S_2O_6 = \left.\begin{matrix}C_4H_2S_2O_6\\H_2\end{matrix}\right\} O_4$$

Thatsache ist, dass in dem Radikal der Sulfoessigsäure das zweibasische Schwefelsäureradikal S_2O_4 sich statt *eines* Aequivalents Wasserstoff des Radikals der Essigsäure $C_4H_3O_2$ vorfindet. Wenn man aber in dieser Hinsicht die Bildung der Sulfosäure als auf einer Substitution beruhend betrachtete, als auf einer Subsitution von H durch das zweibasische Radikal S_2O_4, so liegt hierin etwas Widersinniges. Im Sinne der Substitutionstheorie kann 1 H nicht durch S_2O_4, welches 2 H äquivalent ist, substituirt werden; eine *solche* Auffassungsweise ist auch von verschiedenen Seiten bestritten worden; sie wird indessen nicht bestritten werden, wenn man die in der Sprache der Substitutionstheorie augedrückte Bildungsweise nicht als Substitutionsvorgang (im Sinne der Schule), sondern nur als Ausdruck des Thatsächlichen auffasst. Als rationelle Formeln im gewöhnlichen Sinne des Wortes dürften die Formeln

$\left.\begin{matrix}C_4H_2(S_2O_4)O_2\\H_2\end{matrix}\right\} O_4$ für die Sulfoessigsäure,

$\left.\begin{matrix} C_{14}H_4(S_2O_4)O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$ für die Sulfobenzœsäure u. s. w. ebensowenig allgemeinen Anklang finden, als z. B. die Formel $\left.\begin{matrix} C_4H_5S_2O_6 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ für die Aethylschwefelsäure. Ich erwähne gerade diese letzfere, weil sie mit den Sulfosäuren und Disulfosäuren in gewisse Beziehung gebracht werden kann. Die durch die Entdeckung des Glycolalkohols von *Wurtz* angeregte Annahme, dass ein Radikal mit der Abnahme an Wasserstoff eine Vergrösserung der Basicität verbindet, hat uns bereits über mehrere Erscheinungen Aufschluss gegeben und auch die Constitution der von Hofmann und Buckton dargestellten Disulfosäuren scheint sich hieraus erklären zu lassen. Strecker hat darauf aufmerksam gemacht, dass man die Disulfosäuren als Aethersäuren der zweibasischen Radikale des Glycolalkohols und seiner Homologe betrachten könne.

Die Basicität einer gepaarten Säure kann aus den Basicitäten ihrer Componenten im Voraus bestimmt werden. Es ist nämlich die Basicität der neu entstehenden Säure gleich der Summe der Basicitäten der Componenten weniger der um Eins verminderten Anzahl der concurrirenden Säuren. Bezeichnen wir die Basicität der neuen Säure mit B, die Basicitäten der Componenten mit b, b'...... etc., ihre Anzahl mit n, so haben wir die Formel

$$B = b + b' + \ldots\ldots - (n - 1).$$

So z. B. die Bildung der einbasischen Nitrobenzœsäure:

$$C_{14}H_6O_4 + NHO_6 = C_{14}H_5(NO_4)O_4 + H_2O_2$$
$$1 + 1-(2-1) = 1$$

der zweibasischen Sulfobenzœsäure:

$$C_{14}H_6O_4 + S_2H_2O_8 = C_{14}H_6(S_2O_4)O_4 + H_2O_2$$
$$1 + 2-(2-1) = 2$$

der dreibasischen Sulfobernsteinsäure:

$$C_5H_6O_8 + S_2H_2O_8 = C_8H_6S_2O_{14} + H_2O_2$$
$$2 + 2-(2-1) = 3$$

der einbasischen Benzoylsalicylaminsäure:

$$C_{14}H_6O_6 + C_{14}H_6O_4 + NH_3 = \left.\begin{matrix} NH.C_{14}H_5O_2.C_{14}H_4O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 + 2\,H_2O_2$$
$$2 + 1 + 0 - (3-1) = 1.$$

Nimmt eine einbasische Säure die Elemente einer zweibasischen in sich auf, so sehen wir dadurch die Basicität sich doch nur um Eins vermehren; wenn nun umgekehrt eine mehrbasische Säure die Elemente einer zweibasischen Säure abgibt, so wird dadurch die Basicität doch nur um Eins vermindert. Verfolgen wir mit dieser Um-

kehr des Basitätsgesetzes die Bildung der Amide, so sehen wir leicht ein, dass einbasische Säuren keine Aminsäure, hingegen dreibasische deren zwei bilden können. Die Amide sind im Allgemeinen zu betrachten als Säure + Ammoniak minus Wasser. Nun können wir aber das Wasser H_2O_2 als eine zweibasische Säure betrachten. Es bildet zwei Salze und zwei Aether, eine Aminsäure und ein Amid. Verliert nun eine einbasische Säure ein Molekül Wasser, so muss ein Produkt der Basicität O zurückbleiben, es kann also keine Aminsäure existiren; eine zweibasische Säure wird unter diesen Umständen eine einbasische Aminsäure liefern, während bei weiterm Wasserverlust neutrale Amide entstehen. Eine dreibasische Säure endlich wird durch den Verlust des ersten Wassermoleküls eine zweibasische, durch den Verlust eines zweiten eine einbasische Säure bilden.

Es ist im Frühern bemerkt worden, dass bei der trocknen Destillation einer zweibasischen Säure oft eine einbasische Pyrosäure entstehe, während in demselben Falle durch dreibasische Säuren zweibasische Pyrosäuren gebildet werden. Man wird dies nun leicht begreifen, wenn man bedenkt, dass bei der Bildung der Pyrosäure Kohlensäure C_2O_4, also eine zweibasische Säure entweicht. Es mag bei dieser Gelegenheit die Entstehung der einzelnen *Pyrosäuren* genauer erörtert werden:

Eine einbasische Säure bildet C_2O_4 und einen neutralen Körper, so z. B.:

$C_{14}H_6O_4$ (Benzœsäure) gibt C_2O_4 und $C_{12}H_6$ (Benzin.)

$C_4H_4O_4$ (Essigsäure.) gibt C_2O_4 und C_2H_4 (Grubengas.)

Eine zweibasische Säure gibt entweder $2\,C_2O_4$ und einen neutralen Körper:

$C_{16}H_6O_8$ (Phtalsäure.) gibt $2\,C_2O_4$ und $C_{12}H_6$ (Benzin.)

oder $1\,C_2O_4$ und eine einbasische Säure:

$C_4H_2O_8$ (Oxalsäure.) gibt C_2O_4 und $C_2H_2O_4$ (Ameisensäure.)

Eine dreibasische Säure gibt entwer $3\,C_2O_4$ und einen neutralen Körper oder $2\,C_2O_4$ und eine einbasische Pyrosäure oder $1\,C_2O_4$ und eine zweibasische Säure.

$C_{14}H_4O_{14}$ (Mekonsäure.) gibt entweder C_2O_4 und $C_{12}H_4O_{10}$ (Komensäure.)

oder: $2\,C_2O_4$ und $C_{10}H_4O_6$ (Pyromekonsäure.)

Gelegentlich der gepaarten Sulfosäuren mag hier noch bemerkt werden, dass die in der anorganischen Chemie mit Sulfosäuren bezeichneten Verbindungen, nämlich Sauerstoffsäuren, deren Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, in der organischen Chemie bis jetzt noch wenig bekannt sind. Man bezeichnet sie durch ein vorgesetztes „Thio", so die Thioformylsäure $C_2H_2O_2S_2$, die Thiacetsäure $C_4H_4O_2S_2$.

Isomere Säuren sind in der anorganischen Chemie gar nicht bekannt; die verschiedenen Modifikationen derselben Säure beziehen sich meist auf *verschieden* zusammengesetzte Hydrate. Man pflegt besonders die Phosphorsäuren, sowie die dithionige (unterschweflige) und Pentathonsäure als Beispiele von Isomerie anzuführen, aber es ist dies nicht zulässig, denn PHO_6, PH_2O_7 und PH_3O_8 sind ebensowenig isomer als $S_4H_2O_6$ und $S_{10}H_2O_{12}$. Man kennt nur *eine* Verbindung PO_5 und S_4O_4, sowie $S_{10}O_{10}$ kennt man gar nicht. In der organischen Chemie kennt man im Verhältniss zu der grossen Anzahl von Verbindungen nur wenige isomere Säuren, so z. B. Zuckersäure und Schleimsäure, Weinsäure und Traubensäure, Salicylsäure und Oxybenzœsäure, Oelsäure und Elaidinsäure etc.

Homologe Säuren, d. h. solche, welche bei ähnlichem chemischen Verhalten eine Zusammensetzungsdifferenz von C_2H_2 oder einem Multiplum davon zeigen, kennt man in der organischen Chemie in mehreren wichtigen Reihen.*)

---

*) Es folgte hier eine kurze Darstellung dieser Reihen, denen sich eine Uebersicht der wichtigern zusammengehörigen anorganischen Säuren anschloss. Ich lasse dieselben hier weg, weil sie wohl für das Handwörterbuch, nicht aber für die Abhandlung selbst ein Interesse besitzen. Auch Herr Fehling schrieb mir s. Z., dass diese zwar nur 3 Seiten ausmachende Zugabe wegbleiben solle. Es ist hiermit jedoch nicht in Einklang zu bringen, dass Herr Fehling in seiner Umarbeitung meiner Abhandlung diese Aufzählung dennoch gibt und sie sogar durch obligate Formelspielereien auf etwa einen Druckbogen ausspinnt.

